

(10)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-111165

(13)公開日 平成9年(1997)4月28日

(50)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 11/00	P S Z		C 09 D 11/00	P S Z
B 41 J 2/01			B 41 M 5/00	E
B 41 M 5/00			C 09 D 11/08	P T M
C 09 D 11/08	P T M		B 41 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全22頁)

(21)出願番号 特願平7-295998

(22)出願日 平成7年(1995)10月20日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 野口 弘道

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 宮川 昌士

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 竹之内 雅典

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク及びそれを用いたカラーインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 高精細なカラー画像形成し得るとともに、信  
頼性にも優れたインクジェット記録方法を提供するこ  
と。

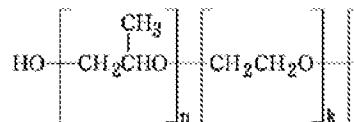
【解決手段】 水溶性染料、水、下記化合物群A、化合  
物群Bから選ばれる少なくとも1種の化合物、及び下記  
化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有  
し、表面張力30dyn/cm以上及び粘度5センチ  
ポイズ以下であるインク、及び該インクを使用するカラ  
ーインクジェット記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性染料、水、下記化合物群A、化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び下記化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、表面張力3.0dynes/cm以上及び粘度5センチボイズ以下であるインク組成物。

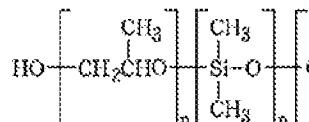
化合物群A：

- A-1：エチレングリコールモノn-ブチルエーテル
- A-2：エチレングリコールモノフェニルエーテル
- A-3：エチレングリコールモノイソブチルエーテル
- A-4：ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル
- A-5：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル



C-1

、k=3~50である。(式中のkは3~50であり、mは3~25であり、nは3~25であり、m+nは6



C-2

(式中のk=20~50であり、mは10~25であり、nは10~25であり、n+m=20~50であり、pは2~5である。)

【請求項2】 化合物群Aの化合物が、インク全量中で6~12重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 化合物群Bの化合物が、インク全量中で0.3~3.0重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】 化合物群Cの化合物が、インク全量中で0.5~5重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】 イエロー、シアン、マゼンタ、及びブラックの各色の水溶性染料を用いた4色の請求項1に記載のインク組成物を用い、これらのインクのそれぞれ1個の液滴の体積が3~50ピコリットルの範囲に調節された液滴を形成して吐出するインクジェット記録装置を用いてカラー記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高精細なカラー画像と信頼性を両立させるインク組成物（以下単にインクという）及びそれを搭載して記録するインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年インクジェットプリンタでは、ランニングコストの低下、及び廃棄物を減らす意味からイン

A-6：ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル

A-7：トリエチレングリコールn-ブチルエーテル

A-8：ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル

A-9：ベンジルアルコールのエチレンオキシド付加物

化合物群B：

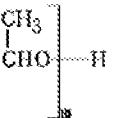
B-1：アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物型界面活性剤

B-2：エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型（ブルロニック型）界面活性剤

B-3：高級アルコールのエチレンオキシド付加物

化合物群C：

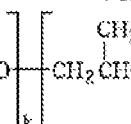
C-1：下記一般式で表わされる化合物



C-1

~50である。)

C-2：下記一般式で表わされる化合物



C-2

クタンクをプリントヘッドとは切り離して、インクタンクのみを交換できるタイプの記録装置が望まれており、そのような製品はすでに一部実用化されている。

【0003】しかしながら、インクタンクのみを交換する記録装置にすることによって、次のような問題が発生する場合があることがわかつてき。即ち、インクタンクの交換時には、ノズルやインク流路には当然空気が存在しているが、そこに新しいインクを充填していく際に、タンク中に空気（泡）が残留してしまうという不具合が発生することがある。特に圧力バルスを液滴形成の原動力としているインクジェット記録方式では、インク内に固定して滞留する泡は、その後の液滴形成に大きな障害を起こす虞がある。

【0004】又、カラーインクジェット記録装置用の高密度プリントヘッドの開発が進み、デバイスとしては、高画質記録への準備ができてきた。しかし、高画質記録用のインクには、今までよりも小さい液滴（3~50ピコリットルの範囲）を高周波数で安定に吐出するという動力学的な課題と、インクが詰まりせず、又、ノズル表面にインクが滞留することなく、装置上でより高いレベルでコントロールすることが要求されるという信頼性の課題が生じてきた。

【0005】上記のような諸課題に対しては、たとえデバイス設計を高画質化に向けた機能設計を行っても、インクの材料の設計を従来からの延長線上でのみ行うのみでは、上記のような諸課題を到底解決することはできない。これらの諸課題を解決するためには、使用するインク側においても、要求される諸特性を満足させるため

に、種々の機能を担うインク構成材料の組み合わせを巧みに行う必要がある。具体的には、インクの目詰まり防止（蒸発抑制）、インクを低粘度に維持する溶剤、インク中の染料に対して溶解力のある溶剤、抑泡剤等の諸材料の選択と組み合わせが極めて重要である。

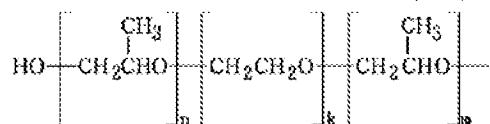
#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、カラーインクジェット記録装置内で、インクの泡立ち或いはインク内に空気が取り込まれる等の障害が生じにくく、従ってノズルへインクを安定して供給することが可能で、更にインクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が安定で、小さい液滴形成においても安定な液体粒子を形成することができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にする新規なインクを提供することにある。更に、本発明の別の目的は、高精細なカラー画像を形成し得るとともに、信頼性にも優れたカラーインクジェット記録方法を提供することにある。

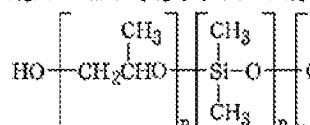
#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、水溶性染料、水、下記化合物群A、化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び下記化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、表面張力30dyn/cm以上及び粘度5センチボイズ以下であるインク、及び該インクを使用するカラーインクジェット記録方法である。

化合物群A：



、k = 3~50である。（式中のkは3~50であり、mは3~25であり、nは3~25であり、m+mは6



（式中のk = 20~50であり、mは10~25であり、nは10~25であり、n+m = 20~50であり、pは2~5である。）

【0010】本発明によれば、カラーインクジェット記録装置内で、インクの泡立ち或いはインク内に空気が取り込まれる等の障害が生じにくく、従ってノズルへインクを安定して供給することが可能で、更にインクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が安定で、小さい液滴形成においても安定な液体粒子を形成することができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にする新規なインク、及び高精細なカラー画像を形成し得るとともに、信頼性にも優れたカラーインクジェット記録方法を提供することができる。

A-1：エチレングリコールモノn-ブチルエーテル

（付着張力 - 34.3）

A-2：エチレングリコールモノフェニルエーテル

（付着張力 - 31.9）

A-3：エチレングリコールモノイソブチルエーテル

（付着張力 - 32.5）

A-4：ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル

（付着張力 - 32.3）

A-5：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル

（付着張力 - 31.7）

A-6：ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル

（付着張力 - 32.5）

A-7：トリエチレングリコールn-ブチルエーテル

（付着張力 - 24.5）

A-8：ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル

（付着張力 - 24.0）

A-9：ベンジルアルコールのエチレンオキシド付加物

（付着張力 - 20.0）

尚、付着力の単位は、dyn/cmである。

【0008】化合物群B：

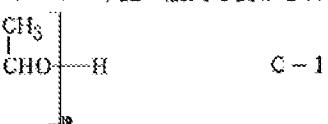
B-1：アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物型界面活性剤

B-2：エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型（ブルロニック型）界面活性剤

B-3：高級アルコールのエチレンオキシド付加物

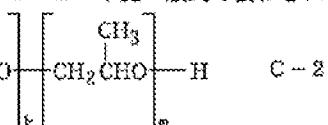
【0009】化合物群C：

C-1：下記一般式で表わされる化合物



～50である。）

C-2：下記一般式で表わされる化合物



【0011】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明のインクは、組成的には、水溶性染料、水、上記の化合物群A、上記化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び上記の化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、物性的には、表面張力30dyn/cm以上及び粘度5センチボイズ以下であることを特徴としている。

【0012】以下、本発明の主たる特徴部分から説明する。

#### 1. 化合物群A

化合物群Aの各化合物は、水との相溶性が高く、該化合

物を6重量%以上含有する水溶液はカラー記録に合致した高速浸透性を有し、揮発性が低く、粘度が低く、引火点も高く、又、染料溶解性もよい。しかし、これらの化合物を20重量%以上含有すると、記録媒体として紙を用いる場合には、紙の裏側への浸透が顕著になり好ましくない。本発明において化合物群Aの必要にして十分な含有量は、好ましくは6重量%以上12重量%以下の範囲である。

【0013】化合物群Aの各化合物は、分子末端のエーテル結合を介したアルキル基を有し、粘度が低くなると共に一定の疎水性を持ち、溶剤でありながら界面活性性を持つ物質である。このような性質がインクの高速浸透に適する所以である。化合物群Aの各化合物の動的濡れ性試験機による付着張力（動的な接触角と意味は同じ）の比較データを前記に示した。測定は、化合物群Aを含む種々のグリコールエーテルを10重量%、及び識別のみの目的で少量添加してある染料0.5重量%（残りは水）の配合物を一定条件で紙と接触させた時の5秒後における付着張力を数値で示している。負の大きな値である程、短時間における濡れ性が高いことを表わしている。本発明者等の測定によれば、この測定条件下で-20dyne/cm以下の付着張力を示す物質を用いることによって、本発明のインクにおいて望ましい諸特性が得られた。

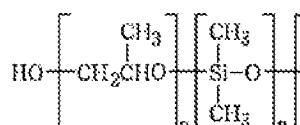
#### 【0014】2. 化合物群B

①B-1：アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物

ここで用いられる物質は、アセチレングリコールにエチレンオキシドを平均で3.5～20モル付加結合させた化合物である。市販されている化合物としては、具体的には、サーフィノール440（3.5モル付加）、サーフィノール465（10モル付加）（以上は日信化学製）、アセチノールEH（10モル付加）（川研ファイン（株）製）等が挙げられる。又、5モル、15モル、20モル付加物等も高い浸透性を付与することができる。

②B-2：エチレンオキシド-プロビレンオキシド-エチレンオキシド型（フルロニック型）界面活性剤

これらはノニオン性界面活性剤として知られている。これらの中でHLBが4～8の範囲の疎水性が強い物質が本発明に好適に用いられる。



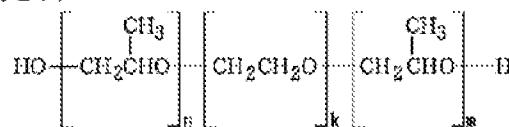
である。上記一般式の化合物C-2は、C-1に対して抑泡/消泡性を高めるためにアルキルシリコーンジオール単位を含有した物質であり、HLBが4～10の範囲、分子量は400～5000の範囲の液状オリゴマーであり、k=20～50であり、mは10～25である。

【0015】③B-3：高級アルコールのエチレンオキシド付加物

これらはノニオン性界面活性剤として知られている。これらの中でHLBが4～8の範囲の疎水性が強い物質が本発明に好適に用いられる。以上のB-1、B-2、B-3の各化合物のいずれかを選択して本発明のインク中で0.3～3.0重量%、好ましくは0.5～1.0重量%の範囲で使用することによって普通紙に対するインク速い浸透性を得ることができる。

#### 【0016】3. 化合物群C

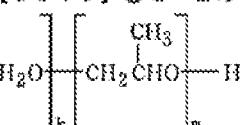
化合物群Cの各化合物は、水との相溶性はさほど高くはないが、抑泡性及び消泡性をインクに与える作用を有する。該化合物はとりわけ化合物群Aと併用される場合に有効である。それは、インク中において化合物群Aの物質が化合物群Cの物質の溶解性を高め、その抑泡作用を効果的に発揮するためである。①C-1の化合物の一般構造は、



【0017】C-1化合物の物質構造の特徴は、分子両末端がプロビレングリコールであり、分子の中間がエチレングリコール構造になっていることにある。そのような構造を取ることによって、該化合物は、水性媒体中において一定の疎水性を持ちながら、尚、表面においては両側の疎水性原子団（プロビレングリコール）が表面張力を下げて抑泡性を与えるものと考えられる。

【0018】分子末端にシリコーン構造を持つシリコーン系消泡剤としては、多数の物質が開発されているが、それらは水系媒体中で乳化分散した状態となり、不均一系となる。このようなシリコーン系消泡剤は、消泡剤としての機能は優れているが、長期の安定性に乏しく、表面張力が30dyne/cm以下の低い値となって液滴粒子化しにくく、又、メニスカスの保持力が低く不適である。上記一般式（C-1）物質において好ましい化合物は、HLBが4～10の範囲、分子量は400～5000の範囲の液状オリゴマーであり、k=3～50であり、mは3～25であり、nは3～25であり、n+m=6～50である。

【0019】②C-2の化合物の一般構造は、



り、nは10～25であり、n+m=20～50であり、pは2～5である。これらの化合物は、新規な物質ではなく、プロビレングリコールエーテル系消泡剤としてインク用の添加剤として配合され使用されているものである。本発明のインクにおいては、C-1又はC-2

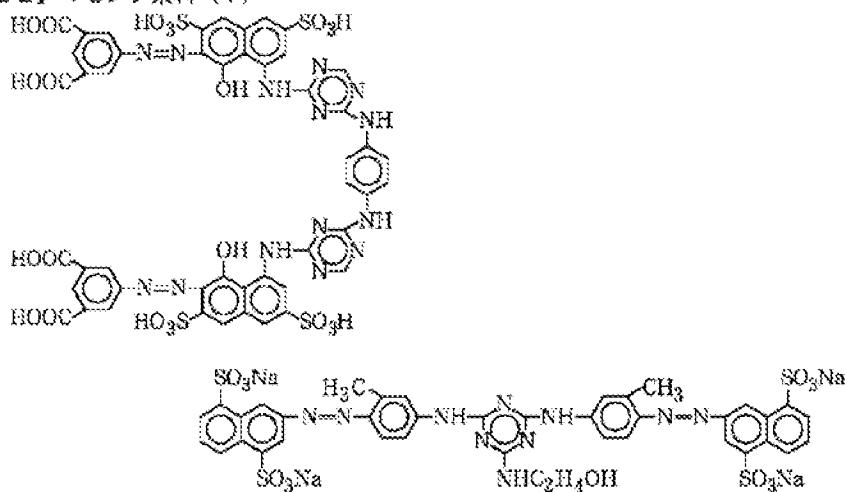
のいずれかを、対象となるインク媒体系によって異なるが、一般的には0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~2.0重量%の範囲で用いる。具体的な添加量は、対象となるインク媒体系によって異なるが、相溶性の許容する範囲で添加する。

【0020】これらの化合物群Cに属する化合物は、本発明のインク中において、界面活性能を有し、その抑泡／消泡作用によって安定した液滴形成とインク充填時の空気の抱き込みを少なくする。特徴的なことは、化合物群Cはインク中に完全に溶解しているので、インクそれ自体の表面張力を著しく低下させることができ、本発明のインクの条件の一つである30dynes/cm以上の表面張力を維持することができる。

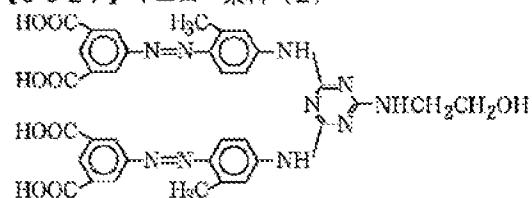
#### 【0021】4. 色材（染料）

本発明における色材は水溶性染料である。本発明で用いられる染料は、水系インクジェットインク用の水溶性染料であれば、公知のいずれの染料も使用することができる。以下に本発明のインクにおいて好ましい水溶性染料を例示する。これらの染料は鮮明で、インクの媒体における溶解性が安定であり、紙に記録した場合の色調に優れ、耐水性のよい記録を行うために選定された物質群である。具体的には、以下のような染料が挙げられるが、本発明はこれらの染料に限定されるものではない。尚、例示染料中の水溶性基は、それぞれフリーの状態、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩であり得る。

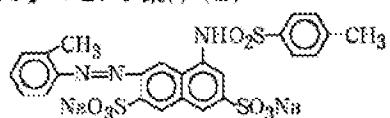
#### 【0022】マゼンタ染料（1）



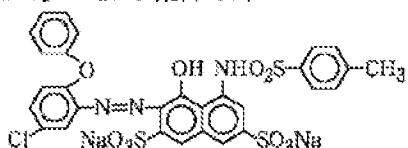
#### 【0027】イエロー染料（2）



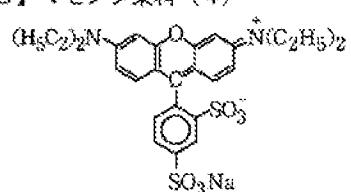
#### 【0023】マゼンタ染料（2）



#### 【0024】マゼンタ染料（3）

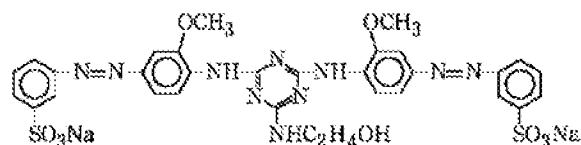


#### 【0025】マゼンタ染料（4）

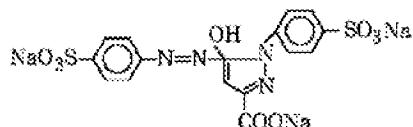


#### 【0026】イエロー染料（1）

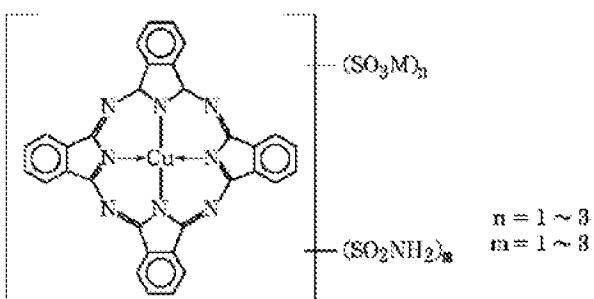
（略）



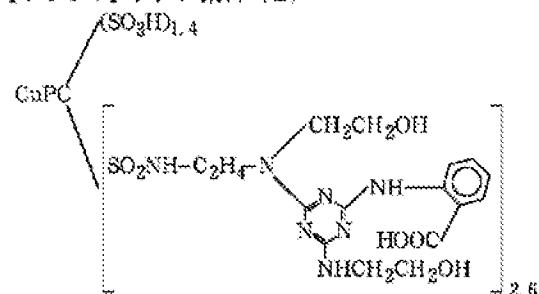
【0029】イエロー染料(4)



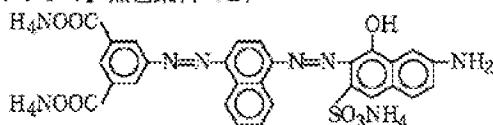
【0030】シアン染料(1)



【0031】シアン染料(2)

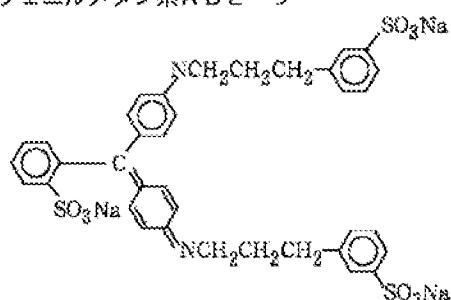


【0034】黒色染料(2)

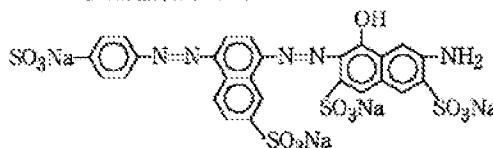


【0032】シアン染料(3)

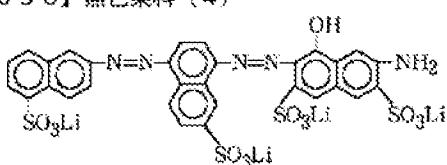
トリフェニルメタン系ABL-9



【0035】黒色染料(3)

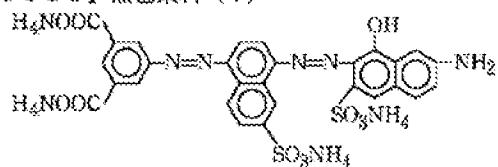


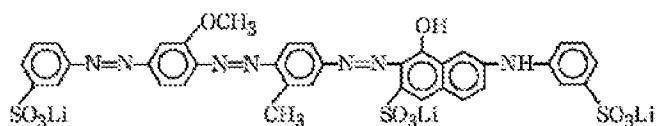
【0036】黒色染料(4)



【0037】黒色染料(5)

【0033】黒色染料(1)





上記した染料は、インクジェット記録用インクの適性を持った化合物であるが、これら以外でも酸性染料及び直接染料等の水溶性染料の中から適当な染料を選択して使用し得ることは勿論である。これらの水溶性染料の使用量は、インク全量中で約0.5~5.0重量%を占める量である。

#### 【0038】5. インクの液媒体

次にインクの液媒体について説明する。本発明のインクの液媒体は水単独でもよいが、保湿性の高い水混和性溶剤を水に添加することが、より信頼性の高いインクとするうえで好ましい。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル-2-ビロリドン、2-ビロリドン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオベンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ビスβ-ヒドロキシエチルスルファン、ビスβ-ヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサンジオール等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は水100重量部当たり約5~50重量部の割合で使用することが好ましい。

#### 【0039】6. pH調整剤

本発明のインクのpHは、使用する水溶性染料の性質より、中性から塩基性に調整することがインクの安定性の観点から好ましい。そのためのpH調整剤としては、具体的には、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル

プロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(2-アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、グリシン、グリシルグリシン、ヒスチジン、ヒーリシン、L-アルギニン、ビペリシン、モルフォリン、ビスβ-ヒドロキシエチル尿素等の有機塩基；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の塩基が挙げられる。又、pH緩衝剤によってインクのpH安定性を与えることも可能である。これらの塩基の中でも、インクの保存安定性及びインクジェット記録装置上でのインクの吐出安定性を得るために、アルコールアミンが特に好ましい。

#### 【0040】7. インクの調製

次に、本発明のインクの調製について説明する。本発明のインクは、表面張力30dynes/cm以上、好ましくは35~45dynes/cm、粘度は5センチボイズ以下、好ましくは2~4センチボイズに調製される。この物性を得るために、化合物群Aから選ばれた物質を6重量%以上15重量%以下、化合物群Bから選ばれた物質を0.5重量%以上5重量%以下の範囲で配合しなければならない。尚、インクの材料組成の範囲と物性の範囲とでは、上記物性範囲を優先して配合を決めなければならない。尚、本発明のインクは、インクジェット記録装置に好適に用いられるが、勿論これに限定されるわけではなく、他のモノカラーインクジェット記録方法及びその他の記録方法にも適用されることは言うまでもない。

#### 【0041】8. カラーインクジェット記録方法

次に、本発明のカラーインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクは、オンデマンド型高画質カラーアイントクジェットプリンタに最適に設計されている。そのようなカラーインクジェットプリンタの基本的な構成は、ヒエゾエレクトリック素子、或いは発熱素子を備えたマルチノズル記録ヘッドにおいて、ノズル密度180dpi (dot per inch) 以上、液滴体積1.0~2.0pI (pico-liter)、記録密度300lpi (line per inch) 以上で記録を行う装置である。又、インクが消耗した時にインクタンクだけを交換し得るタイプの記録装置にも適している。

#### 【0042】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例中の部又は%は特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例1

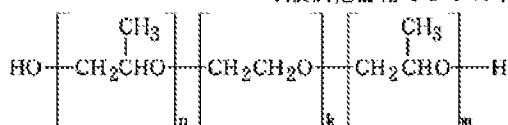
・黒色染料(1)のアンモニウム塩  
・化合物A-9

3部

10部

(ベンジルアルコールのエチレンオキシド2モル付加物)

・化合物C-1  
( $n+m=16$ 、 $k=12$ 、分子量約1450、HLB=7.3(計算値)  
の液状化合物の50%イソプロピルアルコール溶液)

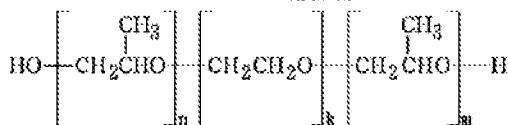


・エチレングリコール 10部  
・トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(pH調整剤) 1部  
・水 7.2部

【0043】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH8.3、表面張力42.0 dyne/cm、粘度2.2 cpsの本実施例の黒色インクGEI-1Bを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、シアン(GEI-1C)、マゼンタ(GEI-1M)、及びイエロー(GEI-1Y)の各インクを作製した。

## 【0044】

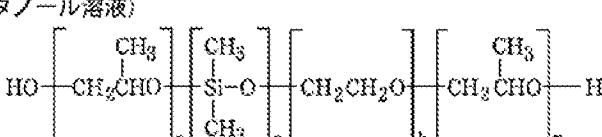
・シアン染料(2)のアンモニウム塩 2.8部  
・化合物A-8 8部  
(ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)  
・化合物C-1 4部  
( $n+m=30$ 、 $k=25$ 、分子量約2850、HLB=7.7(計算値)  
の化合物の50%エチルアルコール溶液)



・ジェチレングリコール 1.3部  
・硫酸アンモニウム(pH調整剤) 1部  
・水 7.1、2部

【0046】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH8.5、表面張力36.0 dyne/cm、粘度2.5 cpsの本実施例のシアン色インクGEI-2Cを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、マゼンタ(GEI-2M)、イエロー(GEI-2Y)、及び黒色(GEI-2B)の各インクを作製した。

・マゼンタ染料(1)のアンモニウム塩 2.8部  
・化合物A-7 6部  
(トリエチレングリコールn-ブチルエーテル)  
・化合物C-2 4部  
( $n+m=20$ 、 $p=5$ 、 $k=20$ 、分子量約2500の化合物の50%メタノール溶液)



インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-1C	シアン染料(2)	2.2	41.0
GEI-1M	マゼンタ染料(1)	2.3	43.0
GEI-1Y	イエロー染料(2)	2.15	40.0

## 【0045】実施例2

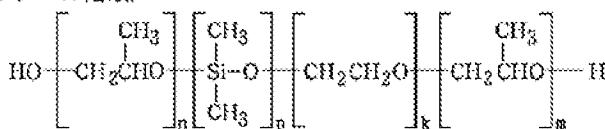
インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-2M	マゼンタ染料(1)	2.3	37.5
GEI-2Y	イエロー染料(2)	2.2	37.4
GEI-2B	黒色染料(2)	2.1	38.0

## 【0047】実施例3

・ジェチレングリコール	1.5部
・トリエタノールアミン (pH調整剤)	1部
・水	72.2部

【0048】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH9.0、表面張力40.0 dyne/cm、粘度2.1cpsの本実施例のマゼンタ色インクGEI-3Mを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、黒色(GEI-3B)、シアン(GEI-3C)、及びイエロー(GEI-3Y)の各インクを作製した。

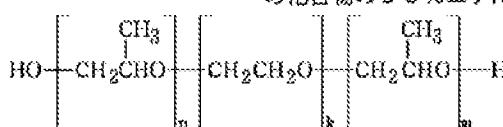
・イエロー染料(2)のアンモニウム塩	2.8部
・化合物A-2(サーフィノール465)	1.5部
・化合物C-2	5部
(n+m=50、p=3、k=30、分子量約4500の化合物の20%×タノール溶液)	



・グリセリン	8部
・ジェチレングリコール	1.5部
・トリエタノールアミン (pH調整剤)	1部
・水	72.2部

【0050】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH9.2、表面張力35.0 dyne/cm、粘度2.7cpsの本実施例のイエロー色インクGEI-4Yを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、黒色(GEI-4B)、マゼンタ(GEI-4M)、及びシアン(GEI-4C)の各インクを作製した。

・黒色染料(2)のアンモニウム塩	2.8部
・化合物A-8 (ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)	10部
・化合物B-2 (エチレンオキシドープロピレンオキシドーエチレンオキシド型(ブルロニック型)界面活性剤、HLB=8、分子量約2500)	2部
・化合物C-1 (n+m=30、k=25、分子量約2850、HLB=7.7(計算値) の化合物の50%エチルアルコール溶液)	4部



・ジェチレングリコール	5部
・グリセリン	10部
・水酸化リチウム (pH調整剤)	0.3部
・水	72.2部

【0052】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH9.5、

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-3B	黒色染料(2)	2.2	39.3
GEI-3C	シアン染料(1)	2.4	39.5
GEI-3Y	イエロー染料	2.2	40.2

#### 【0049】実施例4

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-4B	黒色染料(4)	2.6	35.2
GEI-4M	マゼンタ染料(4)	2.7	36.5
GEI-4C	シアン染料(2)	2.6	36.0

#### 【0051】実施例5

表面張力3.8, 0 dyne/cm、粘度3.0 cps の本実施例の黒色インク GEI-5Bを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、シアン色 (GEI-5C)、マゼンタ (GEI-5M)、及びイエロー (GEI-5Y) の各インクを作製した。

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-5C	シアン染料 (2)	2.9	37.5
GEI-5M	マゼンタ染料 (2)	2.8	38.0
GEI-5Y	イエロー染料 (2)	2.9	39.0

- ・黒色染料 (1) のアンモニウム塩 3部
- ・ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物 1部  
(HLB = 10、サンノブコ (株) 製)
- ・尿素 7.5部
- ・ジエチレングリコール 12.5部
- ・トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH調整剤) 1部
- ・水 7.5部

これらの物質をよく攪拌混合し、0.2 μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH 8.0、表面張力3.0, 0 dyne/cm、粘度2.5 cps の比較例1の黒色インク SF1-1Bを得た。

- ・黒色染料 (1) のアンモニウム塩 3部
- ・ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物 1部  
(HLB = 10、サンノブコ (株) 製)
- ・尿素 7.5部
- ・ジエチレングリコール 12.5部
- ・トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH調整剤) 1部
- ・シリコーンジオールとエチレンオキシドとの共重合体 (消泡剤) 2部
- ・水 7.3部

これらの物質をホモジナイザーにて、100 rpmで15分間攪拌し、0.2 μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH 8.0、表面張力2.6, 5 dyne/cm、粘度2.6 cps の比較例2の黒色インク SF DF1-2Bを得た。このインクは、消泡剤が乳化された状態にあり、やや透明感に欠ける溶液である。

#### 【0055】比較例3

実施例1の黒色インク GEI-1Bにおいて、化合物A-9 (ベンジルアルコールのエチレンオキシド1モル付加物) を10部から4部に減らし、その代わりにジエチレングリコールを添加した以外は、実施例1と全く同様にして、比較例3の黒色インク CSF1-3Bを得た。このインクの粘度は2.55 cps、表面張力4.4, 0 dyne/cm であった。

【0056】 [印刷試験] 実施例1～5及び比較例1～3の各インクに対して、128ノズル、ノズル密度720 dpi、主走査及び副走査印字密度720 dpi、駆動周波数8 kHz、平均液滴体積10 pLの特性を有する試作パルジェットカラープリンタ、及び電子写真コピー用紙 (普通紙) を用いて、以下の試験を行った。

#### 【0053】比較例1

以下の処方の、界面活性剤によって浸透性を高めた比較例インク SF1-1Bを調製した。

#### 【0054】比較例2

以下の処方の、シリコーン系消泡剤を添加して抑泡を図った比較例インク SF DF1-2Bを調製した。

#### ①吐出特性-液滴形成

液滴のノズルからの吐出時の形状 (体積) をモニターできる装置にて、液滴体積の平均値を測定した。

(評価基準)

A: およそ10 pLの主液滴が吐出している。  
B: 2個の、10 pLよりも小さい液滴が吐出している。

C: 液滴とならず、液柱の状態のままで吐出している。

D: 多数の小液滴に分裂して吐出している。

#### 【0057】②インクタンク交換試験

1個のインクタンクのインクを全て使い切り、同色の新しいインクタンクを装填して、回復ポンプにてノズル側から吸引し、ヘッドに新しいインクを充填する操作を行う。次いで、そのインクを使い切るまでの連続したペタ印刷を行った。

(評価基準)

A: 正常な枚数まで全く問題なく印字し終えた。  
B: 途中でインク切れが起ったが、回復操作で正常な状態に戻せた。

C: しばしばインク切れが起り、頻繁にポンプ吸引操

作を行った。事後観察ではインク室に細かい泡が多く見られたが、ヒーターの損傷はなかった。

D：インク切れが起り、印字濃度が薄れ、その後回復操作では印字続行できなかった。事後観察では、インク液室に細かい泡が多く見られ、又、ヒーターの損傷も見られた。

#### 【0058】③印刷適性－乾燥性

テキストと、モノカラーパッチを配したテストパターンを前記した普通紙に記録し、乾燥時間を試験した。

(評価基準)

A：プリンタから排出されてきた時には乾燥している。

B：排出されてから数秒で乾燥。

C：排出されてから数十秒で乾燥。

#### 【0059】④印字品質－境界滲み

「③印刷適性－乾燥性」で得られた印字物のカラー／パッチ間の境界部と文字を観察し、滲みの状態を調べた。

(評価基準)

A：目視では色間に境界滲みがない。

B：イエロー色と黒色との間で若干境界滲みが発生している。

C：文字の線が太り気味で、且つ境界滲みが目立つ。

但し、比較例のインクの滲み試験の場合、黒色以外のカラーインクは、実施例1の各カラーインクを用いた。

【0060】【評価結果】上記印刷試験の各項目の評価結果を表2に示す。

表2：実施例1～5及び比較例1～3の評価結果

	①吐出特性 －液滴形成	②インクタンク 交換試験	③印刷適性 －乾燥性	④印字品質 －境界滲み
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A
比較例1	B	C	A	B
比較例2	C	A	B	C
比較例3	A	C	B	C

#### 【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、記録装置内での記録液の泡立ち或いは空気を取り込む等の障害が生じにくく、従ってノズルへの安定した供給が可能で、インクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が安定で小さい液滴形成においても安定な液体粒子形成ができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にするため、高精細カラーインクジェット装置の画質と信赖性を両立させた新規なインク及び該インクを用いた記録方法が提供される。又、本発明のインクの構成を探ることによって、オフィスにおいて安価で良質の画像を作成することができるようになり、デジタル印刷技術の広い普及に有用である。

【0062】又、本発明のインクをインクジェット記録装置に用いることによって、

① スプラッシュと呼ばれる小さい液滴に分裂することが少なく安定した液滴形成ができ、且つ吐出持続性が得られる、

② 普通紙に記録した場合にも、浸透定着時間が短く、且つ発色性がよく、異色境界滲み（ブリーディング）が少なく鮮明な画像が得られる、又、インクタンクのみを交換できるタイプのインクジェット記録装置を用いる場合に、

③ インクタンク交換時にも、空気の取り込み及びインク内からの発泡が少なくインク流路に確実にインクが充填される、といった効果が得られる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成8年9月27日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】インク及びそれを用いたカラーインク

ジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性染料、水、下記化合物群A、化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び下記化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、表面張力30dyn/cm以上及び粘度5センチボイズ以下であるインク。

化合物群A：

A-1：エチレングリコールモノn-ブチルエーテル

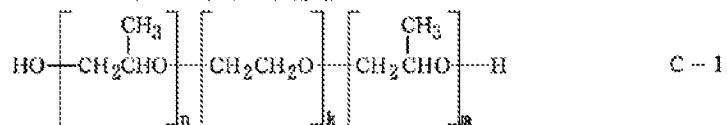
A-2：エチレングリコールモノフェニルエーテル

A-3：エチレングリコールモノイソブチルエーテル

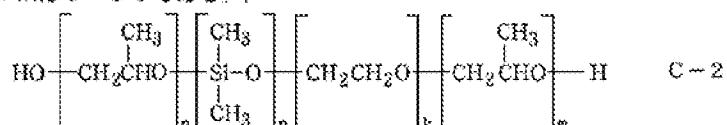
A-4：ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル

A-5: ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル  
 A-6: ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル  
 A-7: トリエチレングリコールn-ブチルエーテル  
 A-8: ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル  
 A-9: ベンジルアルコールのエチレンオキシド付加物  
 化合物群B:

B-1: アセチレングリコールのエチレンオキシド付加



(式中のkは3~50であり、mは3~25であり、nは3~25であり、n+mは6~50である。)



(式中のk=20~50であり、mは10~25であり、nは10~25であり、n+m=20~50であり、pは2~5である。)

【請求項2】 化合物群Aの化合物が、インク全量中で6~12重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 化合物群Bの化合物が、インク全量中で0.3~3.0重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】 化合物群Cの化合物が、インク全量中で0.5~5重量%を占める請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】 水溶性染料が、インク全量中で0.5~5.0重量%を占める請求項1に記載のインク。

【請求項6】 更に、水溶性有機溶剤を含む請求項1に記載のインク。

【請求項7】 水溶性染料が、マゼンタ染料である請求項1に記載のインク。

【請求項8】 水溶性染料が、イエロー染料である請求項1に記載のインク。

【請求項9】 水溶性染料が、シアン染料である請求項1に記載のインク。

【請求項10】 水溶性染料が、黒色染料である請求項1に記載のインク。

【請求項11】 マゼンタ、イエロー、シアン及び黒色の各色インクを用い、これらのインクをそれぞれインクジェット方法によりインク滴とし、これらのインク滴を以てカラー記録を行うカラーインクジェット記録方法において、上記各色のインクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項12】 マゼンタ、イエロー、シアン及び黒色の各色インクを用い、これらのインクをそれぞれインクジェット方法により1滴当たりの体積が3~50ピコリ

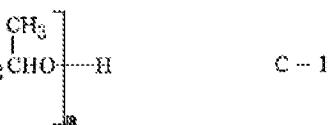
物型界面活性剤

B-2: エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型(ブルロニック型)界面活性剤

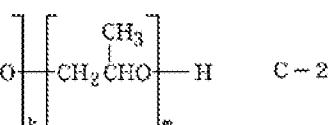
B-3: 高級アルコールのエチレンオキシド付加物

化合物群C:

C-1: 下記一般式で表わされる化合物



C-2: 下記一般式で表わされる化合物



ットルの範囲に調節されたインク滴とし、これらのインク滴を以てカラー記録を行うカラーインクジェット記録方法において、上記各色のインクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高精細なカラー画像と信頼性を両立させるインク組成物(以下単にインクという)及びそれを搭載して記録するカラーインクジェット記録方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 近年インクジェットプリンタでは、ランニングコストの低下、及び廃棄物を減らす意味からインクタンクをプリントヘッドとは切り離して、インクタンクのみを交換できるタイプの記録装置が望まれており、そのような製品はすでに一部実用化されている。

【0003】 しかしながら、インクタンクのみを交換する記録装置にすることによって、次のような問題が発生する場合があることがわかつてき。即ち、インクタンクの交換時には、ノズルやインク流路には当然空気が存在しているが、そこに新しいインクを充填していく際に、タンク中に空気(泡)が残留してしまうという不具合が発生することがある。特に圧力バルスを液滴形成の原動力としているインクジェット記録方式では、インク内に固定して滞留する泡は、その後の液滴形成に大きな障害を起こす虞がある。

【0004】 又、カラーインクジェット記録装置用の高密度プリントヘッドの開発が進み、デバイスとしては、高画質記録への準備ができてきた。しかし、高画質記録用のインクには、今までよりも小さい液滴(3~50ピコリットルの範囲)を高周波数で安定に吐出するという動力学的な課題と、インクが目詰まりせず、又、ノズル

表面にインクが滞留することなく、装置上でより高いレベルでコントロールすることが要求されるという信頼性の課題が生じてきた。

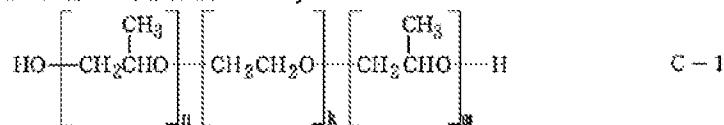
【0005】上記のような諸課題に対しては、たとえデバイス設計を高品質化に向けた機能設計を行っても、インクの材料の設計を従来からの延長線上でのみ行うのみでは、上記のような諸課題を到底解決することはできない。これらの諸課題を解決するためには、使用するインク側においても、要求される諸特性を満足させるために、種々の機能を担うインク構成材料の組み合わせを巧みに行う必要がある。具体的には、インクの目詰まり防止（蒸発抑制）、インクを低粘度に維持する溶剤、インク中の染料に対して溶解力のある溶剤、抑泡剤等の諸材料の選択と組み合わせが極めて重要である。

[0006]

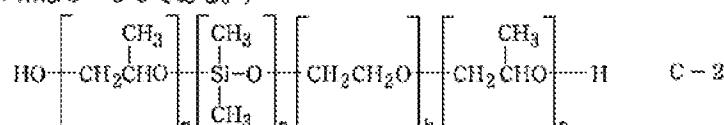
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、カラーインクジェット記録装置内で、インクの泡立ち或いはインク内に空気が取り込まれる等の障害が生じにくく、従ってノズルヘインクを安定して供給することが可能で、更にインクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が安定で、小さい液滴形成においても安定な液体粒子を形成することができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にする新規なインクを提供することにある。更に、本発明の別の目的は、高精細なカラー画像を形成し得るとともに、信赖性にも優れたカラーインクジェット記録方法を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、水溶性染料、水、下記化合物群A、化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び下記化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、表面張力3.0dyn



(式中の  $k$  は 3~50 であり、  $m$  は 3~25 であり、  $n$  は 3~25 であり、  $n+m$  は 6~50 である。)



(式中の  $k = 20 \sim 50$  であり、  $m$  は  $10 \sim 25$  であり、  $n$  は  $10 \sim 25$  であり、  $n+m = 20 \sim 50$  であり、  $p$  は  $2 \sim 5$  である。)

【0010】本発明によれば、カラーインクジェット記録装置内で、インクの泡立ち或いはインク内に空気が取り込まれる等の障害が生じにくく、従ってノズルヘインクを安定して供給することが可能で、更にインクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が

e / cm以上及び粘度5センチボイズ以下であるインク、及び該インクを使用するカラーインクジェット記録方法である。

### 化合物群 A :

A-1 : エチレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル  
(付着張力 - 3.4, 3)

A-2 : エチレングリコールモノフェニルエーテル  
(付着張力 - 3.1, 9)

A-3 : エチレングリコールモノイソブチルエーテル  
(付着張力 - 3.2, 5)

A-4 : ジエチレングリコールモノ  $n$ -ブチルエーテル  
(付着張力 - 3.2, 3)

A-5 : ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル  
(付着張力 - 3.1, 7)

A-6 : ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル  
(付着張力 - 3.2, 5)

A-7 : トリエチレングリコール  $n$ -ブチルエーテル  
(付着張力 - 2.4, 5)

A-8 : ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル  
(付着張力 - 2.4, 0)

A-9 : ベンジルアルコールのエチレンオキシド付加物  
(付着張力 - 2.0, 0)

巣付張力の単位は dyne/cmである。

### [0008] 化合物群B：

B-1: アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物型界面活性剤  
 B-2: エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型(ブルロニック型)界面活性剤  
 B-3: 高級アルコールのエチレンオキシド付加物

### 【0009】化合物群C：

### C-1：下記一般式で表わされる化合物

C-2: 下記一般式で表わされる化合物

安定で、小さい液滴形成においても安定な液体粒子を形成することができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にする新規なインク、及び高精細なカラー画像を形成し得るとともに、信頼性にも優れたカラーインクジェット記録方法を提供することができる。

[0011]

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明のインクは、組成

的には、水溶性染料、水、上記の化合物群A、上記化合物群Bの中から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び上記の化合物群Cから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、物性的には、表面張力30dynes/cm以上及び粘度5センチボイズ以下であることを特徴としている。

【0012】以下、本発明の主たる特徴部分から説明する。

#### 1. 化合物群A

化合物群Aの各化合物は、水との相溶性が高く、該化合物を6重量%以上含有する水溶液はカラー記録に合致した高速浸透性を有し、揮発性が低く、粘度が低く、引火点も高く、又、染料溶解性もよい。しかし、これらの化合物を20重量%以上含有すると、記録媒体として紙を用いる場合には、紙の裏側への浸透が顕著になり好ましくない。本発明において化合物群Aの必要にして十分な含有量は、好ましくは6重量%以上12重量%以下の範囲である。

【0013】化合物群Aの各化合物は、分子末端のエーテル結合を介したアルキル基を有し、粘度が低くなると共に一定の疎水性を持ち、溶剤でありながら界面活性性能を持つ物質である。このような性質がインクの高速浸透に適する所以である。化合物群Aの各化合物の動的濡れ性試験機による付着張力（動的な接触角と意味は同じ）の比較データを前記に示した。測定は、化合物群Aを含む種々のグリコールエーテルを10重量%、及び識別のみの目的で少量添加してある染料0.5重量%（残りは水）の配合物を一定条件で紙と接触させた時の5秒後における付着張力を数値で示している。負の大きな値である程、短時間における濡れ性が高いことを表わしている。本発明者等の測定によれば、この測定条件下で-20dynes/cm以下の付着張力を示す物質を用いることによって、本発明のインクにおいて望ましい諸特性が得られた。

#### 【0014】2. 化合物群B

①B-1：アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物

ここで用いられる物質は、アセチレングリコールにエチレンオキシドを平均で3.5～20モル付加結合させた化合物である。市販されている化合物としては、具体的には、サーフィノール440（3.5モル付加）、サーフィノール465（10モル付加）（以上は日信化学製）、アセチノールEH（10モル付加）（川研ファイン（株）製）等が挙げられる。又、5モル、15モル、20モル付加物等も高い浸透性を付与することができる。

②B-2：エチレンオキシドプロビレンオキシドエー

#### チレンオキシド型（ブルロニック型）界面活性剤

これらはノニオン性界面活性剤として知られている。これらの中でHLBが4～8の範囲の疎水性が強い物質が本発明に好適に用いられる。

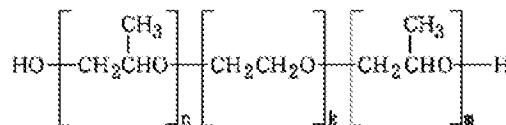
【0015】③B-3：高級アルコールのエチレンオキシド付加物

これらはノニオン性界面活性剤として知られている。これらの中でHLBが4～8の範囲の疎水性が強い物質が本発明に好適に用いられる。以上のB-1、B-2、B-3の各化合物のいずれかを選択して本発明のインク中で0.3～3.0重量%、好ましくは0.5～1.0重量%の範囲で使用することによって普通紙に対するインクの速い浸透性を得ることができる。

#### 【0016】3. 化合物群C

化合物群Cの各化合物は、水との相溶性はさほど高くはないが、抑泡性及び消泡性をインクに与える作用を有する。該化合物はとりわけ化合物群Aと併用される場合に有効である。それは、インク中において化合物群Aの物質が化合物群Cの物質の溶解性を高め、その抑泡作用を効果的に発揮するためである。

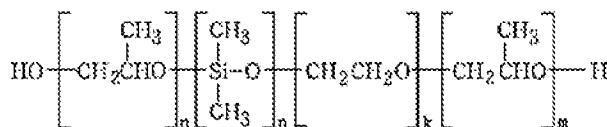
①C-1の化合物の一般構造は、



【0017】C-1化合物の物質構造の特徴は、分子両末端がプロビレングリコールであり、分子の中間がエチレングリコール構造になっていることにある。そのような構造を取ることによって、該化合物は、水性媒体中において一定の疎水性を持ちながら、尚、表面においては両側の疎水性原子団（プロビレングリコール）が表面張力を下げて抑泡性を与えるものと考えられる。

【0018】分子末端にシリコーン構造を持つシリコーン系消泡剤としては、多数の物質が開発されているが、それらは水系媒体中で乳化分散した状態となり、不均一系となる。このようなシリコーン系消泡剤は、消泡剤としての機能は優れているが、長期の安定性に乏しく、表面張力が30dynes/cm以下の低い値となって液滴粒子化しにくく、又、メニスカスの保持力が低く不適である。上記一般式（C-1）物質において好ましい化合物は、HLBが4～10の範囲、分子量は400～500の範囲の液状オリゴマーであり、k=3～50であり、mは3～25であり、nは3～25であり、n+m=6～50である。

【0019】②C-2の化合物の一般構造は、

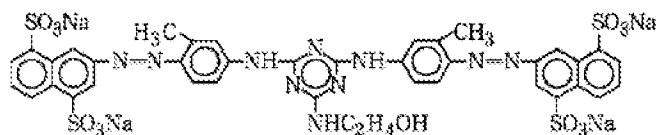


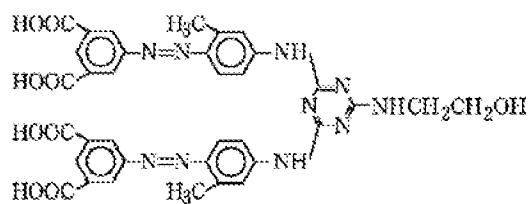
である。上記一般式の化合物C-2は、C-1に対して抑泡／消泡性を高めるためにアルキルシリコーンジオール単位を含有した物質であり、HLBが4～10の範囲、分子量は400～5000の範囲の液状オリゴマーであり、k=2.0～5.0であり、mは1.0～2.5であり、nは1.0～2.5であり、n+m=2.0～5.0であり、pは2～5である。これらの化合物は、新規な物質ではなく、プロピレンジコールエーテル系消泡剤としてインク用の添加剤として配合され使用されているものである。本発明のインクにおいては、C-1又はC-2のいずれかを、対象となるインク媒体によって異なるが、一般的には0.5～5.0重量%、好ましくは0.1～2.0重量%の範囲で用いる。具体的な添加量は、対象となるインク媒体によって異なるが、相溶性の許容する範囲で添加する。

【0020】これらの化合物群Cに属する化合物は、本発明のインク中において、界面活性を有し、その抑泡／消泡作用によって安定した液滴形成とインク充填時の空気の抱き込みを少なくする。特徴的なことは、化合物群Cはインク中に完全に溶解しているので、インクそれ自体の表面張力を著しく低下させることができなく、本発明のインクの条件の一つである30dynes/cm以上の表面張力を維持することができる。

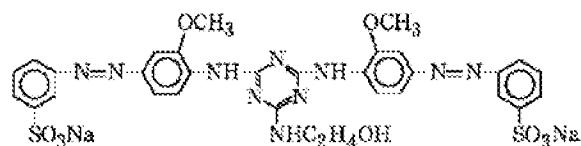
#### 【0021】4. 色材（染料）

本発明における色材は水溶性染料である。本発明で用いられる染料は、水系インクジェットインク用の水溶性染料であれば、公知のいずれの染料も使用することができる。以下に本発明のインクにおいて好ましい水溶性染料を例示する。これらの染料は鮮明で、インクの媒体における溶解性が安定であり、紙に記録した場合の色調に優れ、耐水性のよい記録を行うために選定された物質群である。具体的には、以下のような染料が挙げられるが、本発明はこれらの染料に限定されるものではない。尚、例示染料中の水溶性基は、それぞれフリーの状態、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩であり得る。



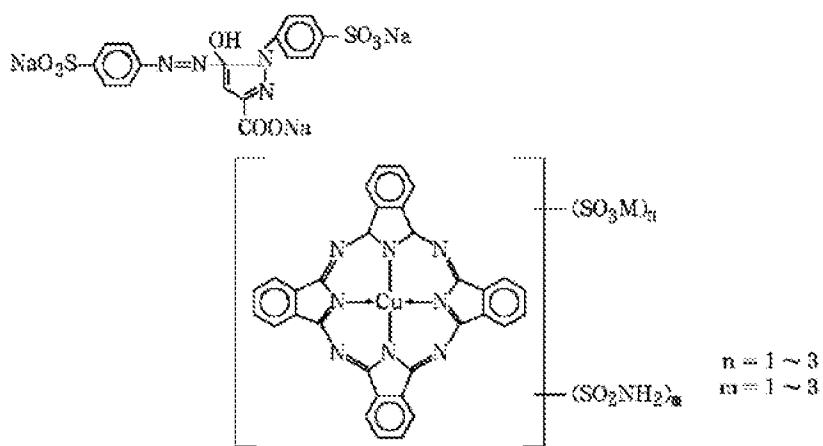


【0028】イエロー染料(3)

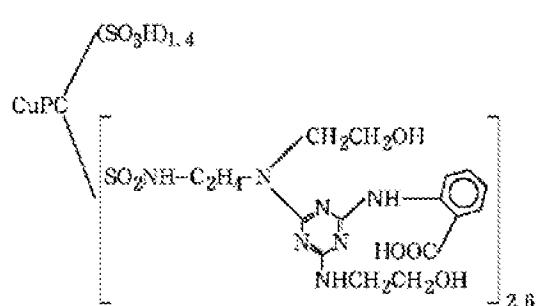
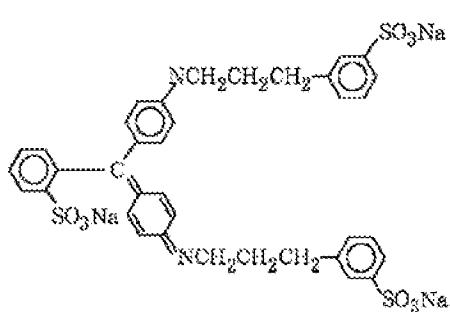


【0029】イエロー染料(4)

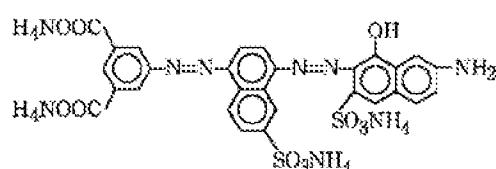
【0030】シアン染料(1)



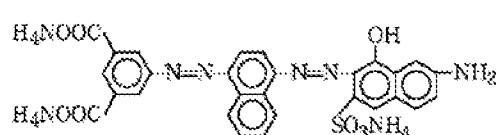
【0031】シアン染料(2)

【0032】シアン染料(3)  
トリフェニルメタン系ABL-9

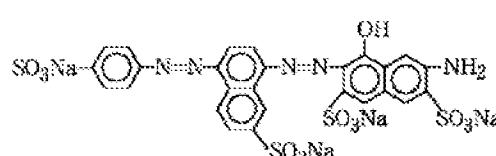
【0033】黒色染料(1)



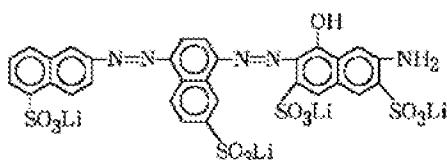
【0034】黒色染料(2)



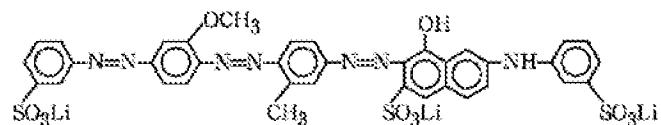
【0035】黒色染料(3)



【0036】黒色染料(4)



【0037】黒色染料 (S)



上記した染料は、インクジェット記録用インクの適性を持った化合物であるが、これら以外でも酸性染料及び直接染料等の水溶性染料の中から適当な染料を選択して使用し得ることは勿論である。これらの水溶性染料の使用量は、インク全量中で約0.5～5.0重量%を占める量である。

#### 【0038】5. インクの液媒体

次にインクの液媒体について説明する。本発明のインクの液媒体は水準独でもよいが、保湿性の高い水混和性の水溶性有機溶剤を水に添加することが、より信頼性の高いインクとするうえで好ましい。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ブタジオール、1,3-ブタジオール、1,4-ブタジオール、ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル-2-ヒドロリドン、2-ヒドロリドン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオベンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、ビスβ-ヒドロキシエチルスルファン、ビスβ-ヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペントエリスリトール、1,4-シクロヘキサンジオール等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は水100重量部当たり約5～50重量部の割合で使用することが好ましい。

#### 【0039】6. pH調整剤

本発明のインクのpHは、使用する水溶性染料の性質より、中性から塩基性に調整することがインクの安定性

観点から好ましい。そのためのpH調整剤としては、具体的には、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパンオール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(2-アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、グリシン、グリシルグリシン、ヒスチジン、L-アラジン、L-アルギニン、ビペリジン、モルフォリン、ビスβ-ヒドロキシエチル尿素等の有機塩基；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の塩基が挙げられる。又、pH緩衝剤によってインクのpH安定性を与えることも可能である。これらの塩基の中でも、インクの保存安定性及びインクジェット記録装置でのインクの吐出安定性を得るために、アルコールアミンが特に好ましい。

#### 【0040】7. インクの調製

次に、本発明のインクの調製について説明する。本発明のインクは、表面張力30dynes/cm以上、好ましくは35～45dynes/cm、粘度は5センチボイズ以下、好ましくは2～4センチボイズに調製される。この物性を得るために、化合物群Aから選ばれた物質を6重量%以上15重量%以下、化合物群Bから選ばれた物質を0.5重量%以上5重量%以下の範囲で配合しなければならない。尚、インクの材料組成の範囲と物性の範囲とでは、上記物性範囲を優先して配合を決めなければならない。尚、本発明のインクは、カラーインクジェット記録装置に好適に用いられるが、勿論これに限定されるわけではなく、他のモノカラーインクジェット記録方法及びその他の記録方法にも適用されることは言うまでもない。

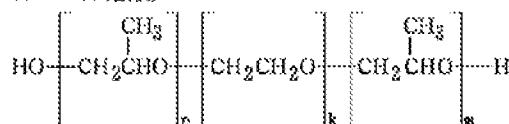
#### 【0041】8. カラーインクジェット記録方法

次に、本発明のカラーインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクは、オンデマンド型高圧力カラーインクジェットプリンタに最適に設計されている。そのようなカラーインクジェットプリンタの基本的な構成は、ビエゾエレクトリック素子、或いは発熱素子を備えたマルチノズル記録ヘッドにおいて、ノズル密度180dpi (dot per inch) 以上、液滴体積1.0～2.0pL (pico-liter)、記録密度3001pi (line per

inch) 以上で記録を行う装置である。又、インクが消耗した時にインクタンクだけを交換し得るタイプの記録装置にも適している。

【0042】

- ・黒色染料 (1) のアンモニウム塩 3部
- ・化合物A-9 10部  
(ベンジルアルコールのエチレンオキシド2モル付加物)
- ・化合物C-1 4部  
( $n+m=16$ 、 $k=12$ 、分子量約1450、HLB=7.3(計算値)  
の液状化合物の50%イソプロピルアルコール溶液)

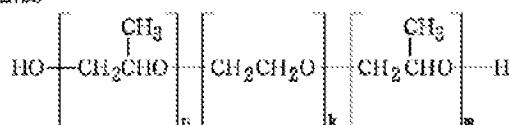


- ・エチレングリコール 10部
- ・トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (pH調整剤) 1部
- ・水 7.2部

【0043】 上記処方をよく攪拌混合し、0.2 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH8.3、表面張力4.2、0 dyne/cm、粘度2.2cpsの本実施例の黒色インクGEI-1Bを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、シアン(GEI-1C)、マゼンタ(GEI-1M)、及びイエロー(GEI-1Y)の各インクを作製した。

【0044】

- ・シアン染料 (2) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-8 8部  
(ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)
- ・化合物C-1 4部  
( $n+m=30$ 、 $k=25$ 、分子量約2850、HLB=7.7(計算値)  
の化合物の50%エチルアルコール溶液)



- ・ジエチレングリコール 1.3部
- ・硫酸アンモニウム (pH調整剤) 1部
- ・水 7.1.2部

【0046】 上記処方をよく攪拌混合し、0.2 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH8.5、表面張力3.6、0 dyne/cm、粘度2.5cpsの本実施例のシアン色インクGEI-2Cを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、マゼンタ(GEI-2M)、イエロー(GEI-2Y)、及び黒色(GEI-2B)の各インクを作製した。

- ・マゼンタ染料 (1) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-7 6部  
(トリエチレングリコールn-ブチルエーテル)
- ・化合物C-2 4部

【実施例】 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例中の部又は%は特に断りのない限り重量基準である。

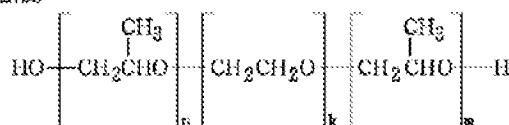
実施例1

- ・黒色染料 (1) のアンモニウム塩 3部
- ・化合物A-9 10部  
(ベンジルアルコールのエチレンオキシド2モル付加物)
- ・化合物C-1 4部  
( $n+m=16$ 、 $k=12$ 、分子量約1450、HLB=7.3(計算値)  
の液状化合物の50%イソプロピルアルコール溶液)
- ・エチレングリコール 10部
- ・トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (pH調整剤) 1部
- ・水 7.2部

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-1C	シアン染料 (3)	2.2	41.0
GEI-1M	マゼンタ染料 (1)	2.3	43.0
GEI-1Y	イエロー染料 (2)	2.15	40.0

【0045】実施例2

- ・シアン染料 (2) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-8 8部  
(ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)
- ・化合物C-1 4部  
( $n+m=30$ 、 $k=25$ 、分子量約2850、HLB=7.7(計算値)  
の化合物の50%エチルアルコール溶液)



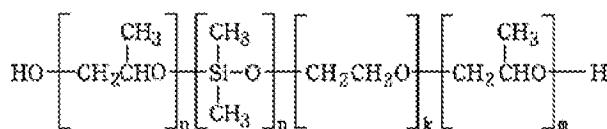
- ・ジエチレングリコール 1.3部
- ・硫酸アンモニウム (pH調整剤) 1部
- ・水 7.1.2部

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-2M	マゼンタ染料 (1)	2.3	37.5
GEI-2Y	イエロー染料 (2)	2.3	37.4
GEI-2B	黒色染料 (3)	2.1	38.0

【0047】実施例3

- ・マゼンタ染料 (1) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-7 6部  
(トリエチレングリコールn-ブチルエーテル)
- ・化合物C-2 4部

( $n+m=20$ 、 $p=5$ 、 $k=20$ 、分子量約2500の化合物の50%×タノール溶液)



- ・ジェチレングリコール 1.5部
- ・トリエタノールアミン (pH調整剤) 1部
- ・水 72.2部

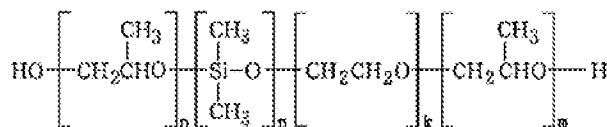
【0048】上記処方をよく搅拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH9.0、表面張力40.0 dyne/cm、粘度2.1cpsの本実施例のマゼンタ色インクGEI-3Mを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、黒色(GEI-3B)、シアン(GEI-3C)、及びイエロー(GEI-3Y)の各インクを作製した。

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-3B	黒色染料 (2)	2.2	39.3
GEI-3C	シアン染料 (1)	2.4	39.5
GEI-3Y	イエロー染料	2.2	40.2

#### 【0049】実施例4

- ・イエロー染料 (2) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-2 (サーフィノール465) 1.5部
- ・化合物C-2 5部

( $n+m=50$ 、 $p=3$ 、 $k=30$ 、分子量約4500の化合物の20%×タノール溶液)



- ・グリセリン 8部
- ・ジェチレングリコール 1.5部
- ・トリエタノールアミン (pH調整剤) 1部
- ・水 72.2部

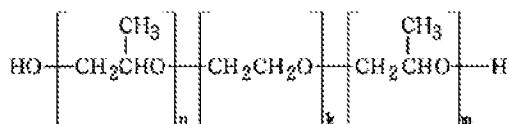
【0050】上記処方をよく搅拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH9.2、表面張力35.0 dyne/cm、粘度2.7cpsの本実施例のイエロー色インクGEI-4Yを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、黒色(GEI-4B)、マゼンタ(GEI-4M)、及びシアン(GEI-4C)の各インクを作製した。

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-4B	黒色染料 (4)	2.6	35.2
GEI-4M	マゼンタ染料 (4)	2.7	36.5
GEI-4C	シアン染料 (2)	2.6	36.0

#### 【0051】実施例5

- ・黒色染料 (2) のアンモニウム塩 2.8部
- ・化合物A-8 10部
- ・化合物B-2 2部
- ・化合物C-1 4部

(ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)  
(エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型 (ブルロニック型) 界面活性剤、HLB=8、分子量約2500)  
( $n+m=30$ 、 $k=25$ 、分子量約2850、HLB=7.7 (計算値)  
の化合物の50%エチルアルコール溶液)



・ジエチレングリコール	5部
・グリセリン	10部
・水酸化リチウム (pH調整剤)	0.3部
・水	72.2部

【0052】上記処方をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH 9.5、表面張力 38.0 dyne/cm、粘度 3.0 cps の本実施例の黒色インク GEI-5Bを得た。更に、上記処方で染料を下記のものに代えた以外は同様にして、シアン色 (GEI-5C)、マゼンタ (GEI-5M)、及びイエロー (GEI-5Y) の各インクを作製した。

インク名称	染料	粘度 (cps)	表面張力 (dyne/cm)
GEI-5C	シアン染料 (2)	2.9	37.5
GEI-5M	マゼンタ染料 (2)	2.8	38.0
GEI-5Y	イエロー染料 (2)	2.9	39.0

・黒色染料 (1) のアンモニウム塩	3部
・ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物 (HLB = 10、サンノブコ (株) 製)	1部
・尿素	7.5部
・ジエチレングリコール	12.5部
・トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH調整剤)	1部
・水	75部

これらの物質をよく攪拌混合し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH 8.0、表面張力 30.0 dyne/cm、粘度 2.5 cps の比較例1の黒色インク SF1-1Bを得た。

・黒色染料 (1) のアンモニウム塩	3部
・ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物 (HLB = 10、サンノブコ (株) 製)	1部
・尿素	7.5部
・ジエチレングリコール	12.5部
・トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH調整剤)	1部
・シリコーンジオールとエチレンオキシドとの共重合体 (消泡剤)	2部
・水	73部

これらの物質をホモジナイザーにて、100 rpmで15分間攪拌し、0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧濾過して、pH 8.0、表面張力 26.5 dyne/cm、粘度 2.6 cps の比較例2の黒色インク SFDF1-2Bを得た。このインクは、消泡剤が乳化された状態にあり、やや透明感に欠ける溶液である。

#### 【0055】比較例3

実施例1の黒色インク GEI-1Bにおいて、化合物A-9 (ベンジルアルコールのエチレンオキシド1モル付

#### 【0053】比較例1

以下の処方の、界面活性剤によって浸透性を高めた比較例インク SF1-1Bを調製した。

#### 【0054】比較例2

以下の処方の、シリコーン系消泡剤を添加して抑泡を図った比較例インク SFDF1-2Bを調製した。

・黒色染料 (1) のアンモニウム塩	3部
・ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物 (HLB = 10、サンノブコ (株) 製)	1部
・尿素	7.5部
・ジエチレングリコール	12.5部
・トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH調整剤)	1部
・シリコーンジオールとエチレンオキシドとの共重合体 (消泡剤)	2部
・水	73部

加物) を10部から4部に減らし、その代わりにジエチレングリコールを添加した以外は、実施例1と全く同様にして、比較例3の黒色インク CSF1-3Bを得た。このインクの粘度は 2.55 cps、表面張力 44.0 dyne/cm であった。

【0056】 [印刷試験] 実施例1～5及び比較例1～3の各インクに対して、12.8ノズル、ノズル密度 720 dpi、主走査及び副走査印字密度 720 dpi、駆動周波数 8 kHz、平均液滴体積 1.0 pL の特性を有す

る試作バブルジェットカラープリンタ、及び電子写真コピー用紙（普通紙）を用いて、以下の試験を行った。

①吐出特性－液滴形成

液滴のノズルからの吐出時の形状（体積）をモニターで見る装置にて、液滴体積の平均値を測定した。

（評価基準）

A：およそ10pLの主液滴が吐出している。

B：2個の、10pLよりも小さい液滴が吐出している。

C：液滴とならず、液柱の状態のままで吐出している。

D：多数の小液滴に分裂して吐出している。

【0057】②インクタンク交換試験

1個のインクタンクのインクを全て使い切り、同色の新しいインクタンクを装填して、回復ポンプにてノズル側から吸引し、ヘッドに新しいインクを充填する操作を行う。次いで、そのインクを使い切るまでの連続したベタ印刷を行った。

（評価基準）

A：正常な枚数まで全く問題なく印字し終えた。

B：途中でインク切れが起きたが、回復操作で正常な状態に戻せた。

C：しばしばインク切れが起り、頻繁にポンプ吸引操作を行った。事後観察ではインク室に細かい泡が多く見られたが、ヒーターの損傷はなかった。

D：インク切れが起り、印字濃度が薄れ、その後回復

操作では印字続行できなかった。事後観察では、インク液室に細かい泡が多く見られ、又、ヒーターの損傷も見られた。

【0058】③印刷適性－乾燥性

テキストと、モノカラーパッチを配したテストパターンを前記した普通紙に記録し、乾燥時間を試験した。

（評価基準）

A：プリンタから排出されてきた時には乾燥している。

B：排出されてから数秒で乾燥。

C：排出されてから数十秒で乾燥。

【0059】④印字品質－境界滲み

「③印刷適性－乾燥性」で得られた印字物のカラー/パッチ間の境界部と文字を観察し、滲みの状態を調べた。

（評価基準）

A：目視では色間に境界滲みがない。

B：イエロー色と黒色との間で若干境界滲みが発生している。

C：文字の線が太り気味で、且つ境界滲みが目立つ。但し、比較例のインクの滲み試験の場合、黒色以外のカラーインクは、実施例1の各カラーインクを用いた。

【0060】【評価結果】上記印刷試験の各項目の評価結果を表1に示す。

表1：実施例1～5及び比較例1～3の評価結果

	①吐出特性 －液滴形成	②インクタンク 交換試験	③印刷適性 －乾燥性	④印字品質 －境界滲み
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A
比較例1	B	C	A	B
比較例2	C	A	B	C
比較例3	A	C	B	C

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、記録装置内でのインクの泡立ち或いは空気を取り込む等の障害が生じにくく、従ってノズルへの安定した供給が可能で、インクの記録紙への浸透性と滲みのバランスが調節され、吐出特性が安定で小さい液滴形成においても安定な液体粒子形成ができ、目詰まりしにくく、高画質記録を可能にするため、高精細カラーインクジェット装置の画質と信頼性を両立させた新規なインク及び該インクを用いた記録方法が提供される。又、本発明のインクの構成を探ることによって、オフィスにおいて安価で良質の画像を作成することができるようになり、デジタル印刷技術の広い普及に有用である。

【0062】又、本発明のインクをインクジェット記録装置に用いることによって、

①スプラッシュと呼ばれる小さい液滴に分裂することが少なく安定した液滴形成ができ、且つ吐出持続性が得られる、

②普通紙に記録した場合にも、浸透定着時間が短く、且つ発色性がよく、異色境界滲み（ブリーディング）が少なく鮮明な画像が得られる、又、インクタンクのみを交換できるタイプのインクジェット記録装置を用いる場合に、

③インクタンク交換時にも、空気の取り込み及びインク内からの発泡が少なくインク流路に確実にインクが充填される、といった効果が得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 下村 まさ子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内